Beiträge zur Art der Wasserbindung in den festen Verbindungen des Systems TeO_3-H_2O

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Georg - August - Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Maung Mya Tha

aus Yenangyaung-Burma

Göttingen 1965

Beiträge zur Art der Wasserbindung in den festen Verbindungen des Systems TeO_3-H_2O

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Georg - August - Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Maung Mya Tha

aus Yenangyaung-Burma

Göttingen 1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

D 7

Referent: Professor Dr. O. Glemser

Korreferent: Professor Dr. W. Lüttke

Tag der mündlichen Prüfung: 14. 5. 1965

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1962 bis September 1964 im anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt.

Herrn Professor Dr. O. Glemser, meinem hochverehrten Lehrer, der mich mit Anregungen und Ratschlägen immer wohlwollend unterstützte, danke ich herzlich für sein stetes Interesse an meiner Arbeit.

Herrn Dr. E. Schwarzmann danke ich für wertvolle Diskussionen.

Herrn Dipl.-Chem. H. Marsmann bin ich für die Durchführung der kernmagnetischen Resonanzmessungen zu Dank verpflichtet.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst möchte ich besonders für die finanzielle Unterstützung danken, die er mir für die Zeit dieser Arbeit gewährte.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Untersuchungsmethodik	3
a) Gesamtwasserbestimmung	3
b) Bestimmung von Sauerstoff, Wasser TeO_2 in der Tellursäure	5
c) Isobarer Abbau	8
d) Differentialthermoanalyse (DTA)	10
e) Röntgenographische Untersuchung	10
f) IR-Spektren	10
g) ^1H-Kernmagnetische Resonanz	11
3. Darstellung der Präparate	12
a) Orthotellursäure $Te(OH)_6$ (monoklin)	12
b) Orthotellursäure $Te(OH)_6$ (kubisch)	12
c) Deuteroorthotellursäure $Te(OD)_6$	13
d) Polymetatellursäure H_2TeO_4	13
e) Deuteropolymetatellursäure D_2TeO_4	14
f) Tellursäure $TeO_2(OH)_2$	14
g) Deuterotellursäure $TeO_2(OD)_2$	16
Physikalische und chemische Eigenschaften der Tellursäure	16
4. Ergebnisse der Untersuchungen	17
a) IR-Spektren	17
IR-Spektren der Orthotellursäure und Deuteroorthotellursäure	17
IR-Spektren der Polymetatellursäure und Deuteropolymetatellursäure	18
IR-Spektren der Tellursäure und Deuterotellursäure	19
b) ^1H-Kernmagnetische Resonanz	29
^1H-Kernmagnetische Resonanzspektren von Orthotellursäure, Polymetatellursäure und Tellursäure	29
c) Isobarer Abbau	33
Isobarer Abbau von Orthotellursäure	33
Isobarer Abbau von Tellursäure	33
d) Differentialthermoanalyse	36
Differentialthermoanalyse von Tellursäure	36
5. Zusammenfassung	38
Analysenergebnisse	39
Röntgenographische Daten	42
Literaturverzeichnis	44

I EINLEITUNG

Beiträge zur Art der Wasserbindung in den festen Verbindungen des Systems TeO_3-H_2O

Nach der Literatur sind im System TeO_3-H_2O die beiden festen Verbindungen Orthotellursäure H_6TeO_6 und Polymetatellursäure bekannt. Ferner werden zwei Oxide des sechswertigen Tellurs beschrieben: einmal das gelbe Tellurtrioxid, das durch Erhitzen der Orthitellursäure im Sauerstoffstrom bei erhöhter Temperatur gewonnen und als α-TeO_3 [1] bezeichnet wird, zum anderen eine graue Verbindung, die beim Erhitzen der Orthotellursäure im geschlossenen Rohr entsteht und als β-TeO_3 [2] bekannt ist. Orthotellursäure ist dimorph. Sie wird aus der Lösung in Form gut ausgebildeter farbloser Kristalle erhalten, die der monoklinen Modifikation angehören, während von der später gefundenen kubischen Modifikation nur sehr kleine Kristalle dargestellt werden können. In älteren Arbeiten wird die Orthotellursäure als Hydrat $H_2TeO_4.2H_2O$ formuliert, um die Analogie mit der Schwefel- und Selensäure anzudeuten. Jüngere Untersuchungen führten jedoch zu dem Ergebnis, daß fester Orthotellursäure die Konstitution $Te(OH)_6$ zukommt. Die Ramanspektren der festen und gelösten Orthotellursäure [3] ergaben annähernd oktaedrische Sauerstoffkoordination um die Te Atome. Im IR-Spektrum der Orthotellursäure [4] treten Banden auf, wie es bei einer Formulierung als Hydroxid $Te(OH)_6$ zu erwarten ist. Eine eindeutige Zuordnung von Banden zu OH-Schwingungen durch Aufnahme des IR-Spektrums von deuterierten Orthotellursäuren $Te(OD)_6$ erfolgte nicht. KMR-Spektren von der Orthotellursäure liegen nicht vor.

Die thermische Entwässerung der Orthotellursäure führt immer zu einer festen, weißen und amorphen Verbindung der sog. Polymetatellursäure, deren Zusammensetzung in der Literatur als H_2TeO_4 angegeben wird.

Nach HEBERLEIN [5] entsteht H_2TeO_4 beim Erhitzen von Orthotellursäure im Wasserdampfstrom.

MARKWALD [6] erhält die Polymetallursäure durch Erhitzen von Orthotellursäure bis zur berechneten Gewichtsabnahme.

Beide, sowohl das Markwaldsche als auch das Heberleinsche, Präparate sind röntgenamorph und haben annähernd gleiche IR-Spektren.

SIEBERT [7] gibt in IR-Spektren der Polymetallursäure, dargestellt nach MARKWALD, außer den von TeOH-Gruppen herrührenden Banden, solche an, die von Schwingungen des freien Wassers hervorgerufen werden. Aus den Intensitäten dieser Banden entnimmt SIEBERT, daß H_2O- und TeOH-Gruppen größenordnungsmäßig in gleichen Mengen vorhanden sind.

Andererseits findet KIENBAUM [8] bei seinen Raman-spektroskopischen Untersuchungen an fester Polymetallursäure keine Banden, die auf das Vorhandensein von freiem Wasser schließen lassen. Dabei ist zu beachten, daß die Identität des Kienbaumschen Präparates mit dem des von SIEBERT hergestellten in Frage gestellt ist.

Bei einem erneuten Studium am System TeO_3-H_2O konnte eine kristalline Verbindung der stöchiometrischen Zusammensetzung $TeO_3 \cdot H_2O$ gefunden und als $TeO_2(HO)_2$ charakterisiert werden. In Analogie zur Schwefel- und Selensäure soll diese Verbindung in der folgenden Arbeit als Tellursäure bezeichnet werden.

In den vorliegenden Untersuchungen wird der Versuch unternommen, mit Hilfe moderner Methoden die Art der Wasserbindung in der aben genannten Tellursäure und darüber hinaus dieselbe in der Orthetellursäure und Polymatellursäure endgültig zu klären.

2. Untersuchungsmethodik

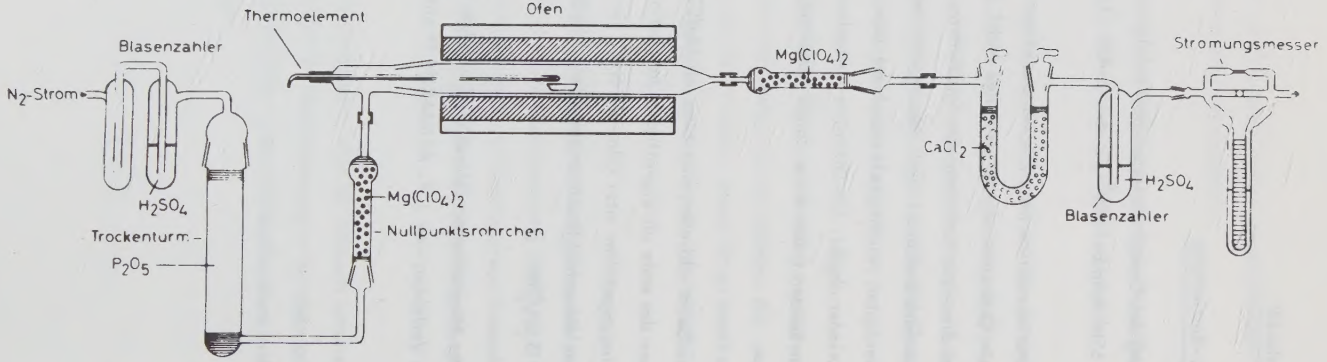
a) Gesamtwasser-Bestimmung

Die Bestimmung des Gesamtwassergehaltes erfolgte durch thermischen Abbau der Substanz 6Std. lang bei 600°C in der in Abb. 1 gezeigten Apparatur.

Diese Apparatur besteht im wesentlichen aus einem 30 cm langen Ofen, in dem sich ein Quarzrohr von 40 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser befindet. Dieses dient zur Aufnahme des Schiffchens, das mit der zu untersuchenden Substanz beschickt wird. Quarz wird deswegen verwendet, weil es am wenigsten Feuchtigkeit absorbiert bzw. diese beim Erhitzen sehr leicht wieder abgibt. Um Diffusion weitgehend zu vermeiden, befinden sich an beiden Enden 4 cm lange Kapillaren von 0,8 mm lichter Weite.

Auf der einen Seite schließen sich zwei mit $Mg(ClO_4)_2$ gefüllte Rohre an, von denen das erste als eigentliches Absoprtionsrohr dient. Bei sämtlichen Verbindungsstellen sitzt Glas auf Glas; sie sind mit sehr eng schließendem Vakuumschlauch abgedichtet. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt 3 Lit/Std.

Das käufliche Magnesiumperchlorat wird vor dem Einfüllen in das Rohr nach einem Verfahren von J.P. ALIMARIN [9] entwässert.



Apparatur zur Gesamtwasser-Bestimmung

Abb.: 1

b) Bestimmung von Sauerstoff, Wasser und TeO_2 in der Tellursäure

Die drei Komponenten TeO_2, O_2 und H_2O der Tellursäure wurden von ein und derselben Probe bestimmt.

Die zur Bestimmung benutzte Apparatur zeigt Abb. 2. Sie besteht aus einer Toepler-Pumpe [10] mit den benötigten Hilfsteilen.

Das mit Substanz gefüllte Gefäß W wird in das Quarzrohr Q gebracht. Dann werden alle Hähne bis auf H_2 und H_7 geöffnet und auf 10^{-2} Torr evakuiert. Jetzt schließt man alle Hähne, setzt unter das Abbaugefäß einen regelbaren elektrischen Ofen K, führt ein Thermoelement in das Innere des Ofens ein und verbindet es mit einem Anzeigeinstrument. Durch den Hahn 8 wird die Verbindung des Reaktionsgefäßes zum Pumpenteil über F hergestellt. F wird dann mit Aceton-Trockeneis-Mischung gekühlt. Der Ofen wird über einen Regeltransformator mit etwa 2° /min bis $600^{\circ}C$ geheizt. Bei rund $450^{\circ}C$ beginnt durch Abgabe von Sauerstoff der Druck zu steigen. Das Überführen des Gases in die Bürette D geschieht mit der Toepler-Pumpe.

Das Quecksilber befindet sich im unteren Pumpenraum, beim Öffnen von H_5 strömt ein Teil des Sauerstoffes in den oberen Raum, bei Druckausgleich wird H_5 wieder geschlossen. Jetzt drückt man mit Stickstoff über H_2 und H_4 das Quecksilber vorsichtigt in den oberen Pumpenraum, zweckmäßig sind hierzu 0,2 atü Druck (Manometer B). Der Quecksilberspiegel kommt unterhalb H_6 zum Stillstand. Durch vorsichtiges Öffnen dieses Hahnes strömt das abgeschlossene Gas in die Bürette. Hierbei sollte das Quecksilber bis in die Bohrung des Hahnkükens steigen; nur so ist man sicher, daß alles Gas aus dem Pumpenraum entfernt wird. Schließt man jetzt H_6 und H_2, kann durch Öffnen der Vakuumleitung bei H_1 das Quecksilber wieder nach unten gezogen werden. Der Druck im oberen

Pumpenraum ist jetzt so gering, daß bei erneutem Öffnen von H_5 wieder Gas in die Pumpe einströmen kann. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis der abgegebene Sauerstoff möglichst vollständig in die Bürette befördert worden ist. Der mit dieser Anordnung erreichbare Enddruck, gemessen am Abbaugefäß, beträgt 10^{-2} Torr.

Die Hauptmenge des Sauerstoffes wird zwischen 400°C und 550°C abgegeben. Der Abbau ist bei 600°C beendet. Beim letzten Pumpvorgang drückt man das Quecksilber durch den Hahn H_6 bis zur Höhe des seitlichen Ansatzrohres und schließt H_6.

Über H7 läßt man aus dem Gefäß E Quecksilber zulaufen, durch Verschiebung von E wird bei gleichem Niveau in D und E das Gasvolumen abgelesen, dazu Luftdruck und Temperatur der die Bürette umgebenen Luft.

Wasserbestimmung

Bei der oben beschriebenen thermischen Zersetzung der Tellursäure kondensiert das abgegebene Wasser in der Falle F. Ist der Abbau beendet, entfernt man das Abbaugefäß G von der Anlage und schließt stattdessen einen mit einem Hahn versehenen kleinen Rundkolben M an, der in Vakuum bei 250°C entwässertes Magnesiumperchlorat enthält. Er wird vorher evakuiert und nach sorgfältiger Reinigung des Schliffes gewogen. Dann evakuiert man bis zum noch geschlossenen Hahn und bringt anschließend den zu bestimmenden Wasserdampf zur Reaktion mit dem Magnesiumperchlorat.

Nach 4 - 5 Stunden gleicht der gemessene Druck dem Ausgangsdruck. Aus der Differenz der Kolbengewichte vor und nach der Reaktion des Mg $(ClO_4)_2$ mit dem Wasserdampf erhält man die zu bestimmende Wassermenge.

Apparatur zur Bestimmung
von Sauerstoff, Wasser und TeO_2

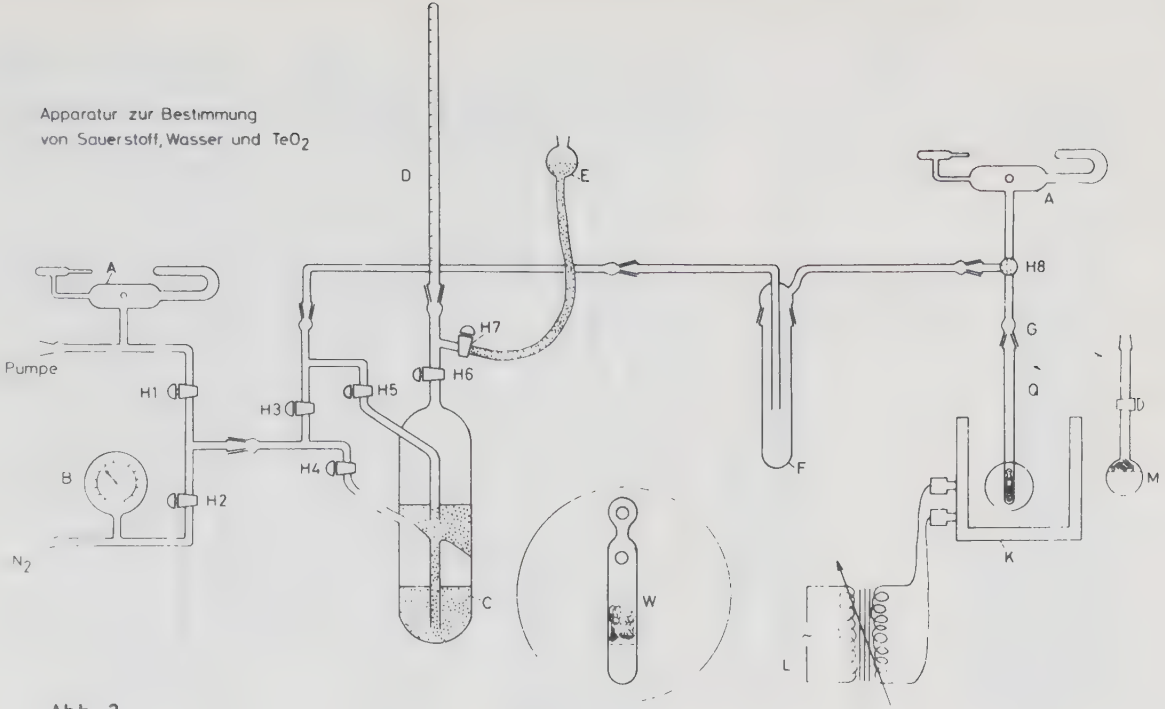


Abb.: 2

TeO_2-Bestimmung

Die Menge des TeO_2 wird durch Subtraktion des Gewichtes vom leeren Gefäß ei schließlich der darin befindlichen Quarzwolle von dem Endgewicht des Substanzgefäßes W bestimmt.

c) Isobarer Abbau

Der isobare Abbau bei einem Wasserdampfpartialdruck von 10 Torr erfolgte in der in Abb. 3 gezeigten Apparatur.

Die Apparatur besteht aus dem Reaktionsgefäß R, in dem sich das Substanzgefäß K befindet. Daran schließt sich eine Vakuumleitung an, an der ein 5-Liter-Rundkolben mit Sperrhahn angeschlossen ist. In dem Rundkolben befinden sich ca. 2 Liter Schwefelsäure der Dichte 1,3; diese Säure hat einen Wasserdampfdruck von 10 mm Hg bei 20°C. Ein Quecksilbermanometer an der Vakkumleitung dient zur Druckmessung. Zum Abbau wird das Quarzsubstanzgefäß (4 cm lang, 0,7 cm Ø) K, das etwa 200-300 mg Substanz enthält, in das Quarzrohr gebracht. Nach der Evakuierung der gesamten Apparatur auf 10 Torr sperrt man den Teil S durch Schließen des Hahnes T ab. Nachdem die restliche Apparatur bis auf 10^{-2} Torr evakuiert ist, wird der Hahn V geschlossen. Über den Hahn T verbindet man darauf den Teil S wieder mit der Apparatur, in der nun ein Wasserdampfpartialdruck von 10 Torr herrscht. Nunmehr wird das Reaktionsgefäß mit einem Ofen auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt und 8 bis 12 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Danach wird der Ofen entfernt, Hahn V geschlossen und bis auf Zimmertemperatur abgekühlt. Das Substanzgefäß K wird herausgenommen und die Gewichtsabnahme bestimmt. Nun wird abermals auf eine etwas höhere Temperatur aufgeheizt, nachdem zuvor wieder evakuiert worden

Kombinierte Apparatur zur Darstellung von Polymetatellursäure aus $Te(OH)_6$, von Deuteropolymetatellursäure aus $Te(OD)_6$, sowie für isobaren Abbau von Tellursäuren

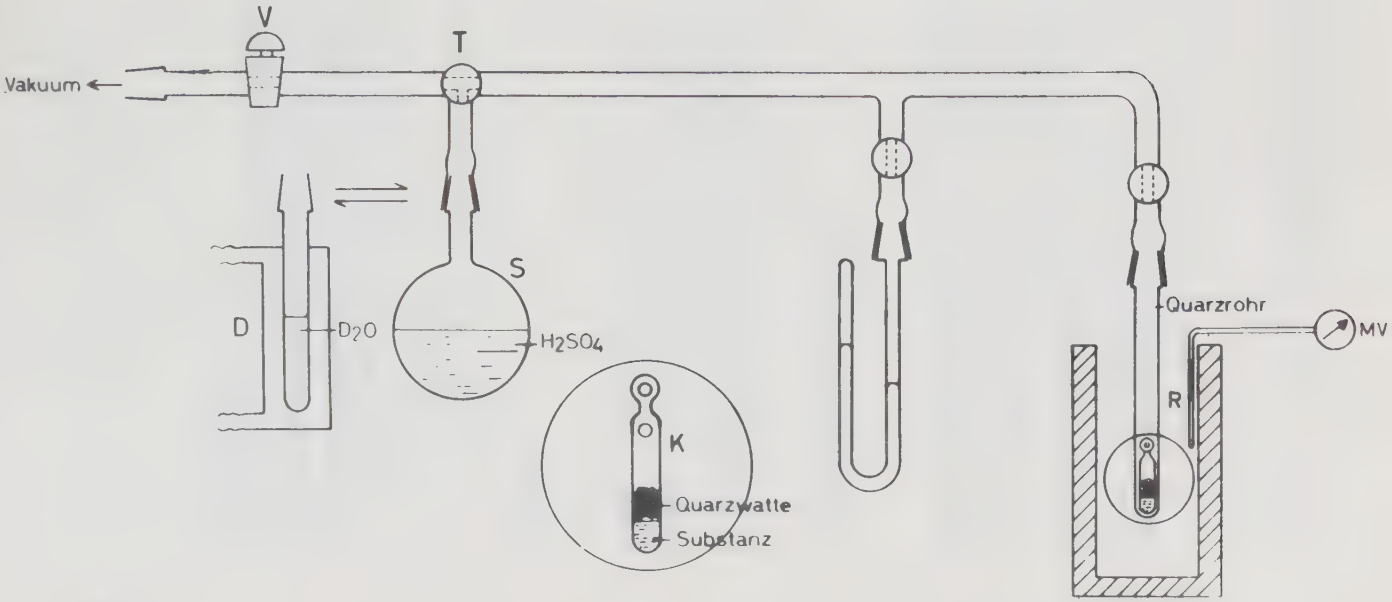


Abb.: 3

war. Hierauf wird wieder, wie oben beschrieben, weiterverfahren. Die Meßergebnisse werden graphisch - Temperatur gegen Gewichtsabnahme - dargestellt.

d) Differentialthermoanalyse (DTA)

Die Differentialthermoanalyse erfolgte in Platinhülsen in einer vollautomatischen Apparatur der Gebrüder Netzsch (Selb/Bayern) mit Steuergerät 406 und Kompensationsschreiber. Als Vergleichssubstanz diente hochgeglühtes Al_2O_3; die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5°/min.

e) Röntgenographische Untersuchungen

Es wurden zum Charakterisieren der Substanzen symetrische Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer herangezogen. Die Aufnahmen erfolgten mit einer Seeman-Kamera von 57,3 mm Durchmesser, in welcher die jeweiligen Präparate mit Mn-gefilterter Fe-K α-Strahlung 8 Stunden belichtet wurden. Die Intensitäten sind geschätzt.

f) IR-Spektren

Die Infrarotabsorptionsspektren wurden mit einem Doppelstrahlgerät der Firma Ernst Leitz, Wetzlar, gemessen.

Es wurden Aufnahmen von KBr-Preßlingen (2 mg Substanz /1,5 g KBr), in Nujol (ca.40 mg Substanz/1o Tr. Nujol) und Fluorcarbonöl (ca. 40 mg Substanz/10 Tr. Fluorcarbonöl) gemacht. Die Herstellung der IR-Präparate ausschließlich der KBr-Preßlingen erfolgt in einer Trockenbox unter Stickstoff.

g) Kernmagnetische Resonanzspektren

^{1}H-Breitlinien-KMR-Spektren der Substanzen wurden bei 28°C mit einem Gerät der Firma Trüb & Täuber, Zürich, gemessen.
In den Abbildungen 13, 14 und 15 sind die gemessenen ersten Ableitungen der magnetischen Absorptionskurven wiedergegeben. Die Flächen unter den Absorptionskurven sind ein angenähertes Maß für die Zahl der absorbierenden Protonen.

Die Spektren sind unter annähernd gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommen worden.

3) Darstellung der Präparate

a) Darstellung von Orthotellursäure $Te(OH)_6$ (monoklin)

Die Orthotellursäure wird durch Oxydation des TeO_2 nach einer Vorschrift von MATHERS, RICE, BRODERICK und FORNEYA [11] hergestellt. Die Methode erwies sich besonders bei der Darstellung reiner Orthotellursäure durch Verwendung von $KMnO_4$ und HNO_3 als Oxydationsmittel nach der Gleichung.

$$5TeO_2 + 2KMnO_4 + 6HNO_3 \longrightarrow 5Te(OH)_6 + 2KNO_3 + 2Mn(NO_3)_2$$

von Vorteil. Die Nebenprodukte können leicht von $Te(OH)_6$ getrennt werden, da sie in verdünnter Salpetersäure gut löslich sind. Für die Darstellung wird TeO_2-99,9% (Fluka AG), $KMnO_4$ (p.a. Merck) und HNO_3 (p.a. Merck) verwendet. Die nach der oben erwähnten Vorschrift erhaltenen Kristalle werden dreimal in bi-destilliertem Wasser umkristallisiert. Die Kristalle werden an der Luft getrocknet, fein gepulvert und nach 12stündigem Erhitzen bei 100°C 24 Stunden über P_2O_5 getrocknet. Die Verbindung wird auf Kalium, Mangan und NO^-_3 geprüft und deren Abwesenheit festgestellt, das Gesamtwasser wird durch Absorption an $Mg(ClO_4)_2$ bestimmt.

b) Darstellung von Orthotellursäure $Te(OH)_6$ (Kubisch)

Beim Abdunsten einer gesättigten wässerigen Orthotellursäure-Lösung bei Raumtemperatur, welche sich nur in ca. 2 mm Höhe in der Kristallisierschale (ca. 10 cm Durchmesser) befindet, fallen neben der monoklinen, kleine Kristalle der kubischen Modifikation aus. Die kubischen Kristalle werden mit Hilfe einer Pinzette unter dem Mikroskop ausgesucht.

c) Darstellung von Deuteroorthotellursäure $Te(OD)_6$

Orthotellursäure (monoklin) wird in 99%igem schweren Wasser gelöst. Nach Einengen wird die Lösung mehrere Tage über P_2O_5 in einem Exsikkator stehen gelassen. Die so erhaltenen Kristalle werden zermahlen und über P_2O_5 getrocknet. Die Operation wird in einer Trocken-Box durchgeführt.

Das Debye-Scherrer-Diagramm der Deuteroorthotellursäure ist identisch mit dem der monoklinen Orthotellursäure.

d) Darstellung von Polymetatellursäure H_2TeO_4

Polymetatellursäure wird durch längeres Erhitzen von gut getrocknetem $Te(OH)_6$-Kristallen bei 145°C und einem Wasser dampfpartialdruck von 10 Torr in einer in Abbildung 3 gezeichneten Apparatur hergestellt. Die $Te(OH)_6$-Kristalle gibt man zunächst in einen Pt-Tiegel, der dann in das Quarzrohr gebracht wird. Nach der Evakuierung der gesamten Apparatur auf 10 Torr, sperrt man den Teil S durch schließen des Hahnes T ab. Nachdem die restliche Apparatur weiter auf 10^{-2}Torr evakuiert ist, wird der Hahn V geschlossen. Über den Hahn T verbindet man darauf den Teil S wieder mit der Apparatur, in der nun ein Wasserdampfpartialdruck von 10 Torr herrscht.

In einem Zeitraum von ca. 8 Stunden wird jetzt der Ofen auf 110°C aufgeheizt und 8-12 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Danach erhöht man die Temperatur langsam auf 130°C, bleibt bei dieser Temperatur für ca. 12 Stunden, heizt dann weiter auf 145°C und hält abermals diese Temperatur für 24 Stunden konstant. Das schließlich vorliegende Produkt entspricht der Polymetatellursäure mit der Zusammensetzung $TeO_3.H_2O$.

c) Darstellung von Deuteropolymetatellursäure D_2TeO_4

Bei der Darstellung von Deuteropolymetatellursäure geht man von Te $(OD)_6$ aus und verfährt damit so wie es schon oben bei der Herstellung der Polymetatellursäure aus $Te(OH)_6$ beschrieben worden ist. Man verwendet dieselbe Apparatur, schließt jedoch an der Stelle des Kolbens S den Teil D an die Apparatur an. D enthält schweres Wasser, das bei der Temperatur des Leitungswassers von ca. 15°C einen Dampfdruck von ca. 10 Torr aufweist.

f) Darstellung von Tellursäure $TeO_2(OH)_2$

Die Anordnung zur Darstellung von Tellursäure ist in Abbildung 4 gezeichnet. In einem Bombenrohr aus Pyrexglas B (ca. 12 cm lang und ca. 1 cm Durchmesser) befindet sich ein Pt-Tiegel T (6 cm lang und 0,9 cm Durchmesser), der gut getrocknete Orthotellursäure-Kristalle (ca. 6 Gramm) aufnimmt.

Der Ofen wird langsam in ca. 6 Stunden auf 100°C geheizt. Ab 100°C wird die Temperatur im Laufe des Tages um 30°C erhöht, während der Nacht bleibt die Temperatur auf dieser Höhe. Bei Erreichen von 300°C wird die Temperatur 24 Stunden konstant gehalten. Der Tiegelinhalt wird dann in Wasser gegeben.+) Die Tellursäure-Kristalle werden durch Filtration von der Lösung getrennt, bei 120°C 8 Stunden getrocknet.

+) Der Tiegelinhalt wird mit einem stabilen Spatel ausgehölt. Zur Reinigung des Tiegels von Tellursäurerückständen empfiehlt es sich, den Tiegel mit Wasser in einem Bombenrohr bei ca. 200°C aufzuheizen.

Anordnung zur Darstellung
von $TeO_2(OH)_2$

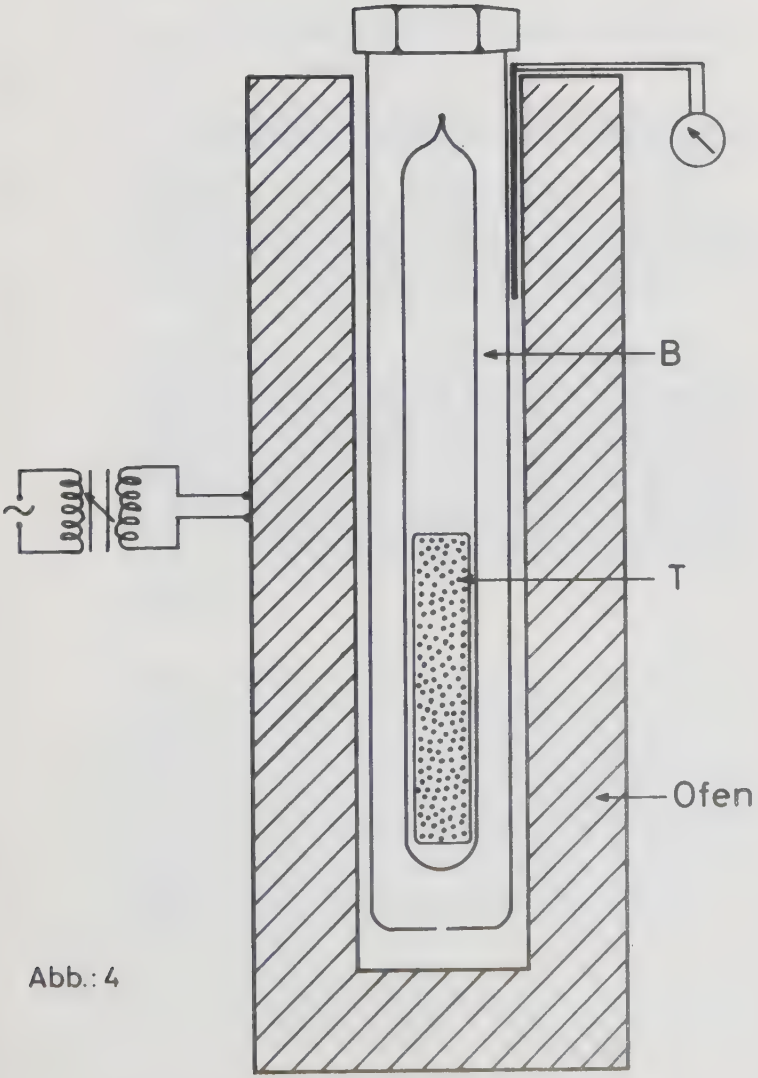


Abb.: 4

g) Darstellung von Deuterotellursäure $TeO_2 (OD)_2$

Bei der Darstellung befinden sich $Te(OD)_6$-Kristalle im Pt-Tiegel. Das Aufheizen des Ofens geschieht wie bei der Darstellung von Tellursäure aus $Te(OH)_6$. Der Tiegelinhalt wird in einer Trockenbox in schweres Wasser gegeben und filtriert. Die Deuterotellursäure-Kristalle werden über P_2O_5 getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften der Tellursäure

Tellursäure ist eine bei Raumtemperatur feste, weiße Verbindung der Dichte 4,6 und besitzt ein charakteristisches Röntgendiagramm. An der Luft kann sie bis ca. 290°C ohne Zersetzung erhitzt werden.

Tellursäure löst sich nicht wesentlich im Wasser, wässerigen HCl, NaOH und KOH, aber löst sich im heißen Königswasser. Eine Löslichkeit im Wasser liegt nach einem KOH-Aufschluß vor. Beim Erhitzen mit überschüssigem Wasser in einem Bombenrohr bei ca. 200°C geht Tellursäure in Lösung. Nach Einengen der Lösung und beim Stehenlassen fallen Kristalle der Orthotellursäure aus.

4. Ergebnisse der Untersuchungen

a) IR-Spektren

IR-Spektren der Orthotellursäure (monoklin) und Deuteroorthotellursäure (monoklin)

Das Spektrum der Orthotellursäure ist identisch mit dem Spektrum, das seinerzeit von SIEBERT [4] aufgenommen worden ist. Die OH-Valenzschwingungen treten um 3100 cm^{-1} auf, während die OD-Valenzschwingungen des $Te(OD)_6$ um 2275 cm^{-1} liegen. Der Quotient aus ν OH und ν OD beträgt 1,36. TeOH-Deformationsschwingungen treten bei 1200cm^{-1} auf, die ersten Obertöne dieser Frequenzen um 2200 cm^{-1}. Im Spektrum des $Te(OD)_6$ liegen die ersten um 870 cm^{-1}, die letzteren um 1630 cm^{-1}.

Daraus ist zu ersehen, daß die beiden von TeOH-Deformationsschwingungen herrührenden Frequenzen gesetzmäßig mit einem Faktor von ca. 1,36 zu längeren Wellen hin verschoben sind. Eine Schulterbande im Spektrum der Orthotellursäure, deren Maximum um 605^{-1} liegt, und von SIBERT als TeO-Valenzschwingung gedeutet wird, hat ihr Maximum im Spektrum des $Te(OD)_6$ bei 460 cm^{-1}.

Die Verschiebung der Bande um einen Faktor von ca. 1,3 bei Deuterierung weist darauf hin, daß die Bande nicht von TeO-Valenzschwingungen, sondern von Schwingungen hervorgerufen wird, an denen im wesentlichen nur die Protonen beteiligt sind. Eine genauere Zuordnung der Bande ist nicht möglich, da über die Kristallstruktur bis auf die Raumgruppe nichts bekannt ist. Der Frequenzlage nach, müßte es sich hier um eine OH-OUT-OF-PLANE-Schwingung handeln.

Aus der Lage der OH-Valenzschwingungsbande folgt ein mittlerer O----O-Abstand der Wasserstoffbrücke von etwa 2,7 Å .

IR-Spektren der Polymetatellursäure und Deuteropolymetatellursäure

Mit Nujol bzw. Fluorcarbonöl als Suspensionsmittel tritt im Spektrum der Polymetatellursäure eine breite, starke Bande mit einem Maximum der Absorption bei etwa 3200cm^{-1} auf, die auf OH-Valenzschwingungen zurückgeführt wird. Im Spektrum der Deuteropolymetallursäure treten die OD-Valenzschwingungen um 2350cm^{-1} auf. Der Quotient aus ν OH und ν OD beträgt 1,37.

Eine von SIEBERT [7] im Spektrum der Polymetatellursäure beobachtete Schulterbande bei 3360cm^{-1}, die als HOH-Valenzschwingung gedeutet wurde, tritt selbst bei der mit Gitter als Dispersionsmittel erreichbaren höheren Auflösung nicht auf. Eine weitere breite, starke von TeOH-Deformationsschwingungen herrührende Bande um 1090cm^{-1} tritt im Spektrum der Deuteropolymetatellursäure nicht auf, da die TeOD-Deformationsschwingungen im Bereich der TeO-Schwingungen um 800cm^{-1} liegen. Aus diesen Banden läßt sich auf das Vorliegen eines Hydroxides schließen.

Eine schwache, nur andeutungsweise vorhandene Bande um 1620cm^{-1} muß auf das Vorhandensein einer geringen Anzahl von HOH-Molekülen zurückgeführt werden. Diese einer HOH-Deformationsschwingung zugeordnete Bande tritt im Spektrum der Deuteropolymetatellursäure nicht mehr auf. In den Spektren der Polymetatellursäure,

die nicht unter Feuchtigkeitsausschluß präpariert wird, tritt bei ca. 1620cm^{-1} eine wesentlich stärkere HOH-Deformationsbande auf. Anscheinend nimmt die Polymetatellursäure erst bei Zerreiben beträchtliche Wassermengen auf. Darüber hinaus kann man aus den IR-Spektren entnehmen, daß aufgrund der annähernd gleichen Lage der TeO-Valenz- bei 850cm^{-1} und Deformationsschwingung bei 450 cm^{-1} das Tellur in dieser Verbindung wahrscheinlich wie in $Te(OH)_6$ sechsfach koordiniert ist. [7]

IR-Spektren der Tellursäure und Deuterotellursäure

Im Spektrum der Tellursäure tritt eine starke, schmale Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 3300cm^{-1} auf. Diese Bande wird den OH-Valenzschwingungen zugeordnet, da sie im Spektrum des $TeO_2(OD)_2$ gesetzmäßig um einen Faktor von 1,37 nach 2450cm^{-1} verschoben wird. Eine ebenfalls starke schmale Bande bei 1130cm^{-1} rührt von TeOH-Deformationsschwingungen her. Im Spektrum der Deuterotellursäure erscheint die TeOD-Deformationsschwingung um 850cm^{-1} als Schulterbande der TeO-Valenzschwingungen. Eine vom freiem Wasser herrührende Bande um 1620cm^{-1}, tritt im Spektrum der Tellursäure nicht auf.

Die relativ schmalen Banden der TeO-Valenz- und TeO-Deformationsschwingungen liegen an den gleichen Stellen wie bei der amorphen Polymetatellursäure, jedoch mit dem Unterschied, daß letztere infolge ihrer amorphen Struktur nur eine breite TeO-Deformationsbande zeigt, während im Spektrum der ersteren die Deformationsschwingung der TeO-Gruppen durch zwei Banden gekennzeichnet sind.

Im Gegensatz zu der Schwefel- und Selensäure, in denen Schwefel bzw. Selen vierfach koordiniert ist, ist das Tellur in der Tellursäure $TeO_2(OH)_2$ wahrscheinlich sechsfach koordiniert, da die TeO-Valenz- und TeO-Deformationsschwingungen annähernd in der gleichen Lage wie bei der aus TeO_6- Oktaeder bestehenden Orthotellursäure auftreten. Hieraus folgt, das Te-O-Te-Bindungen vorhanden sein müssen.

Aus der Lage der OH-Valenzschwingung folgt ein mittlerer O----O-Abstand der Wasserstoffbrücke von 2,75 Å.

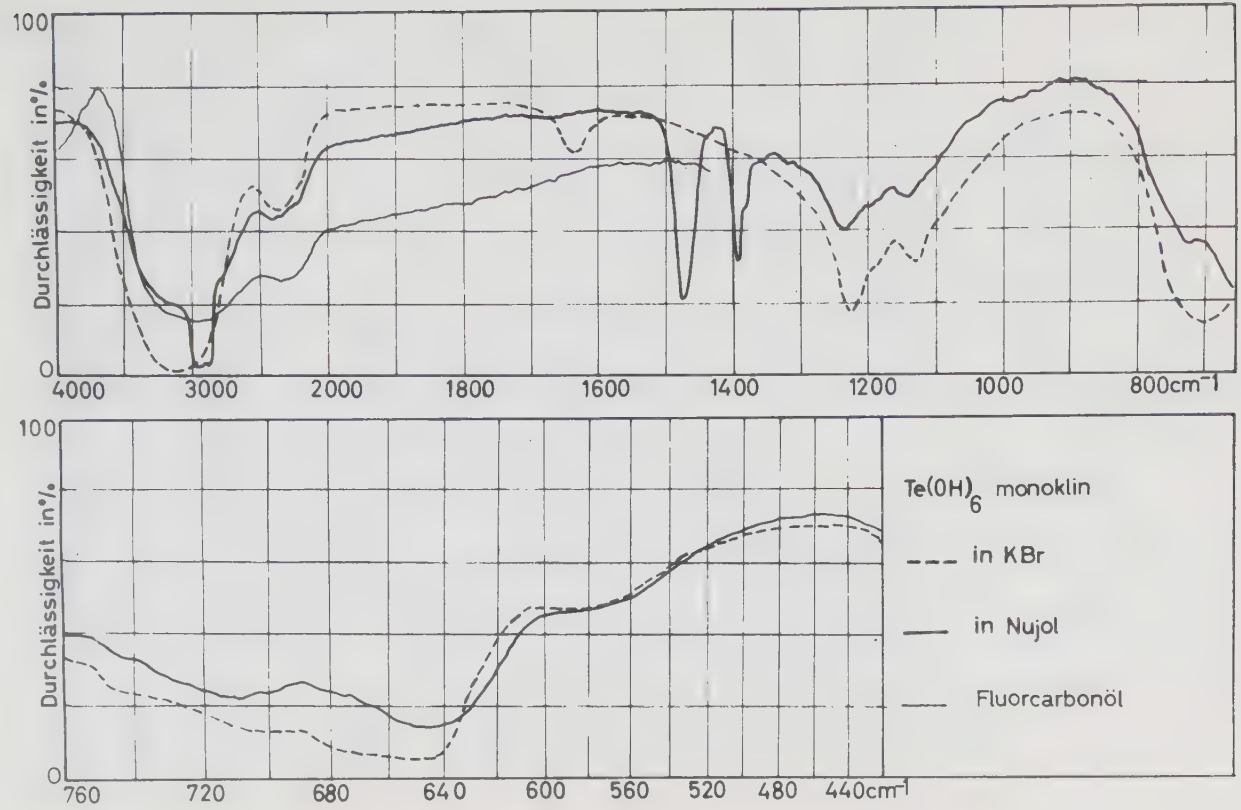

100
Durchlässigkeit in %
0
4000
3000
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800cm⁻¹
100
Durchlässigkeit in %
0
760
720
680
640
600
560
520
480
440cm⁻¹
Te(OH)6 monoklin
in KBr
in Nujol
Fluorcarbonöl

Abb.: 5

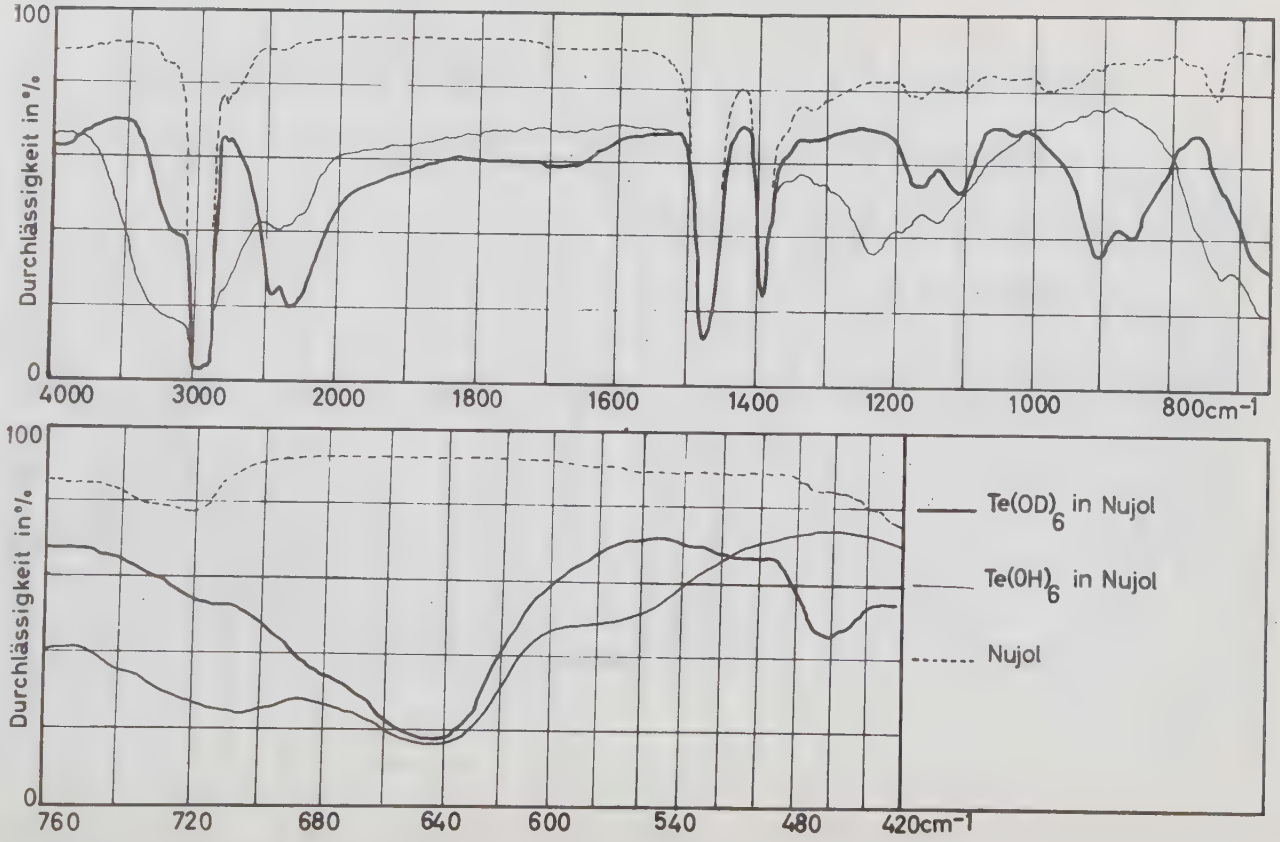

100
Durchlässigkeit in %
0
4000
3000
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800cm⁻¹
100
Durchlässigkeit in %
0
760
720
680
640
600
540
480
420cm⁻¹
Te(OD)6 in Nujol
Te(OH)6 in Nujol
Nujol

Abb.: 6

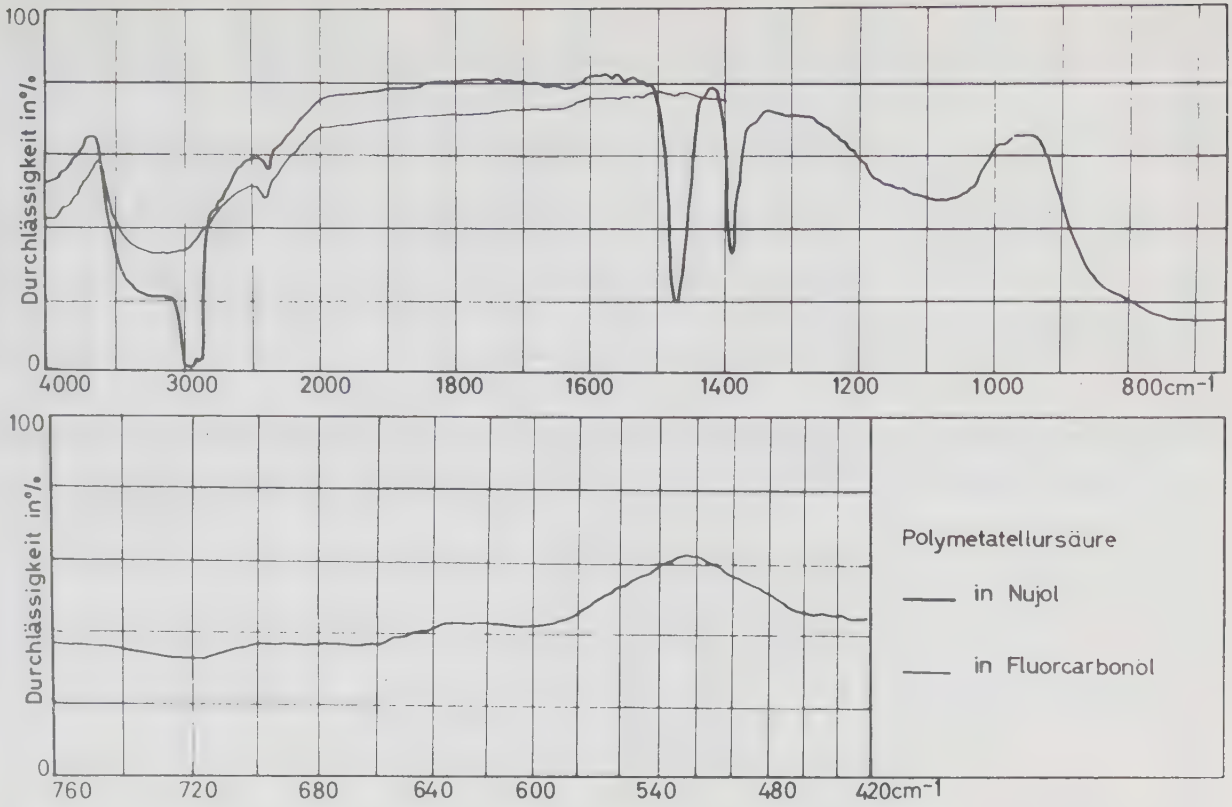

100
Durchlässigkeit in %
0
4000
3000
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800cm⁻¹
100
Durchlässigkeit in %
0
760
720
680
640
600
540
480
420cm⁻¹
Polymetatellursäure
in Nujol
in Fluorcarbonöl

Abb.: 7

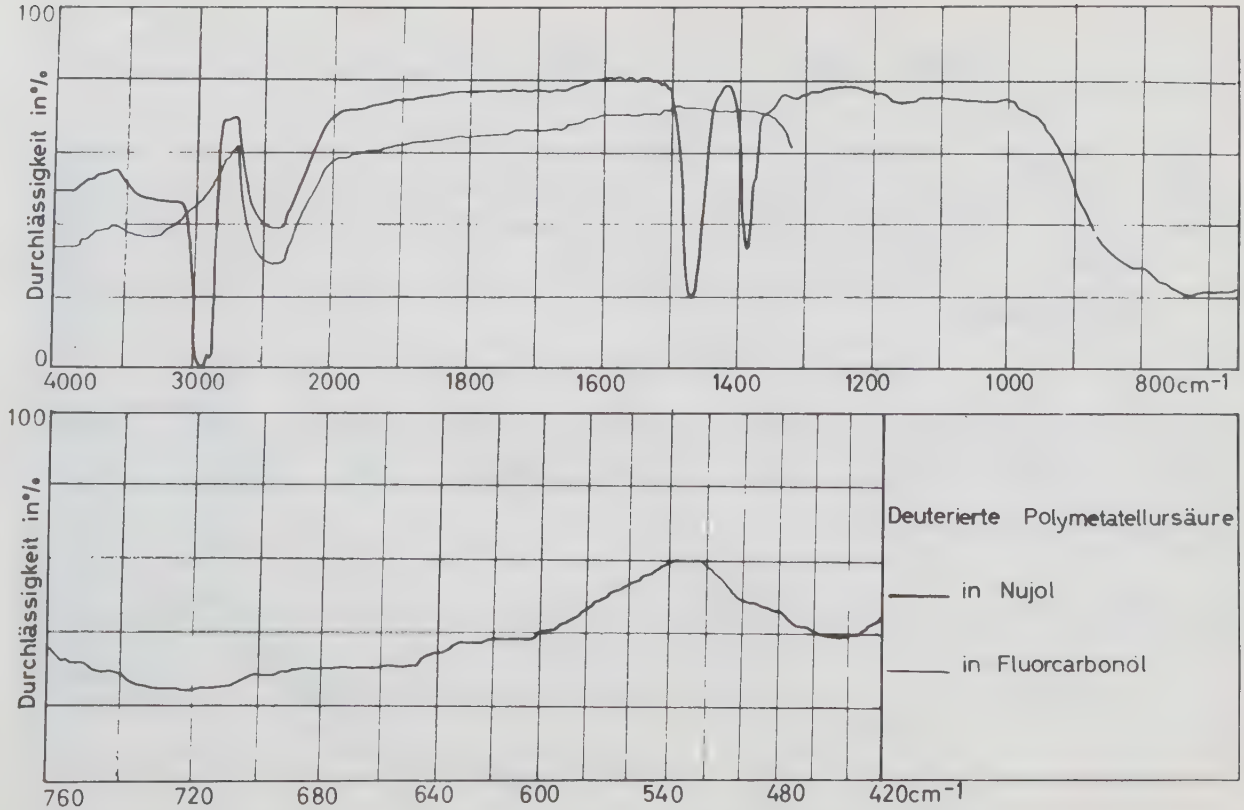

100
Durchlässigkeit in %
0
4000
3000
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800cm⁻¹
100
Durchlässigkeit in %
760
720
680
640
600
540
480
420cm⁻¹
Deuterierte Polymetatellursäure
in Nujol
in Fluorcarbonöl

Abb.: 8

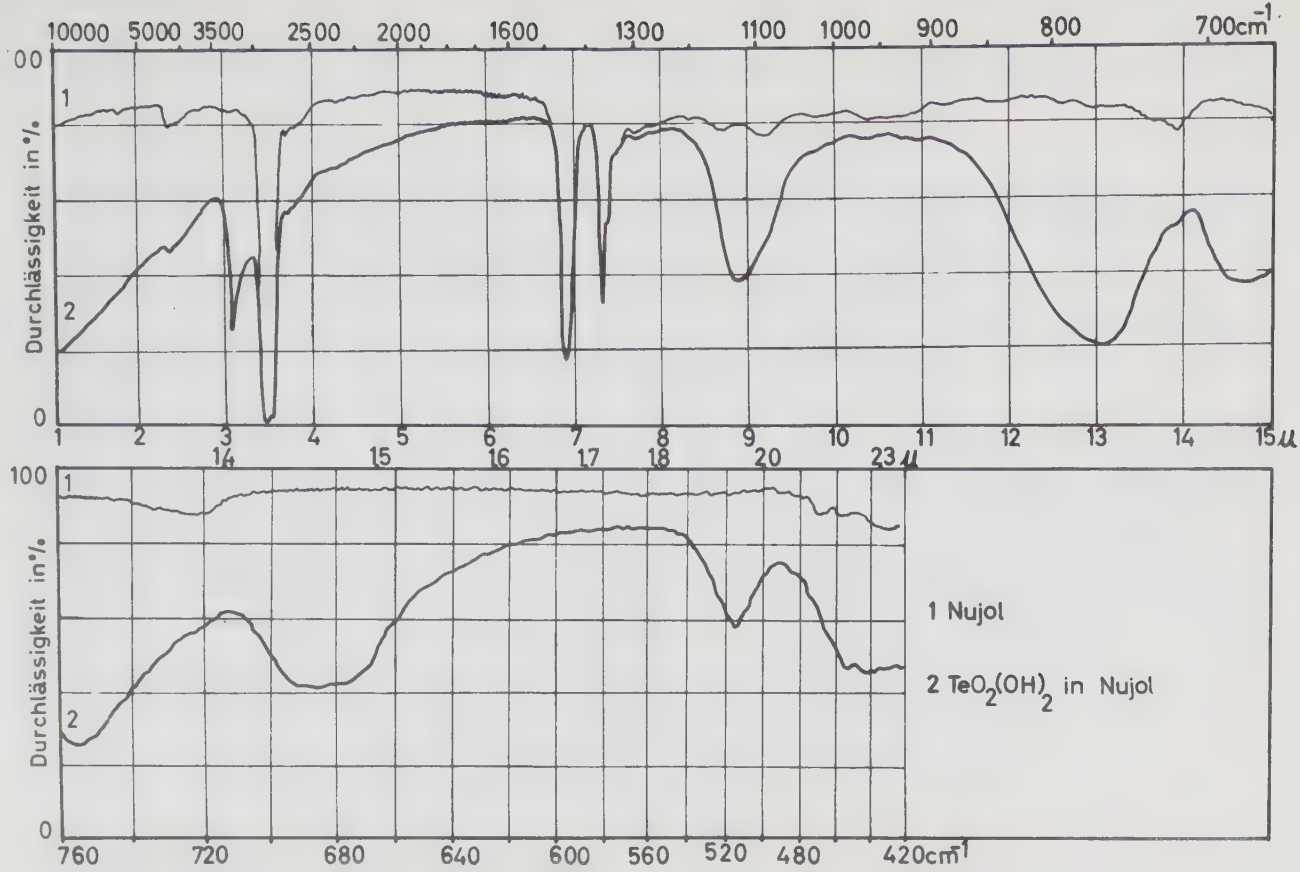

10000 5000 3500 2500 2000 1600 1300 1100 1000 900 800 700cm⁻¹
100
0
Durchlässigkeit in %
1
2
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 μ
1/4 15 16 17 18 20 23 μ
100
0
Durchlässigkeit in %
1
2
760 720 680 640 600 560 520 480 420cm⁻¹
1 Nujol
2 TeO2(OH)2 in Nujol

Abb.: 9

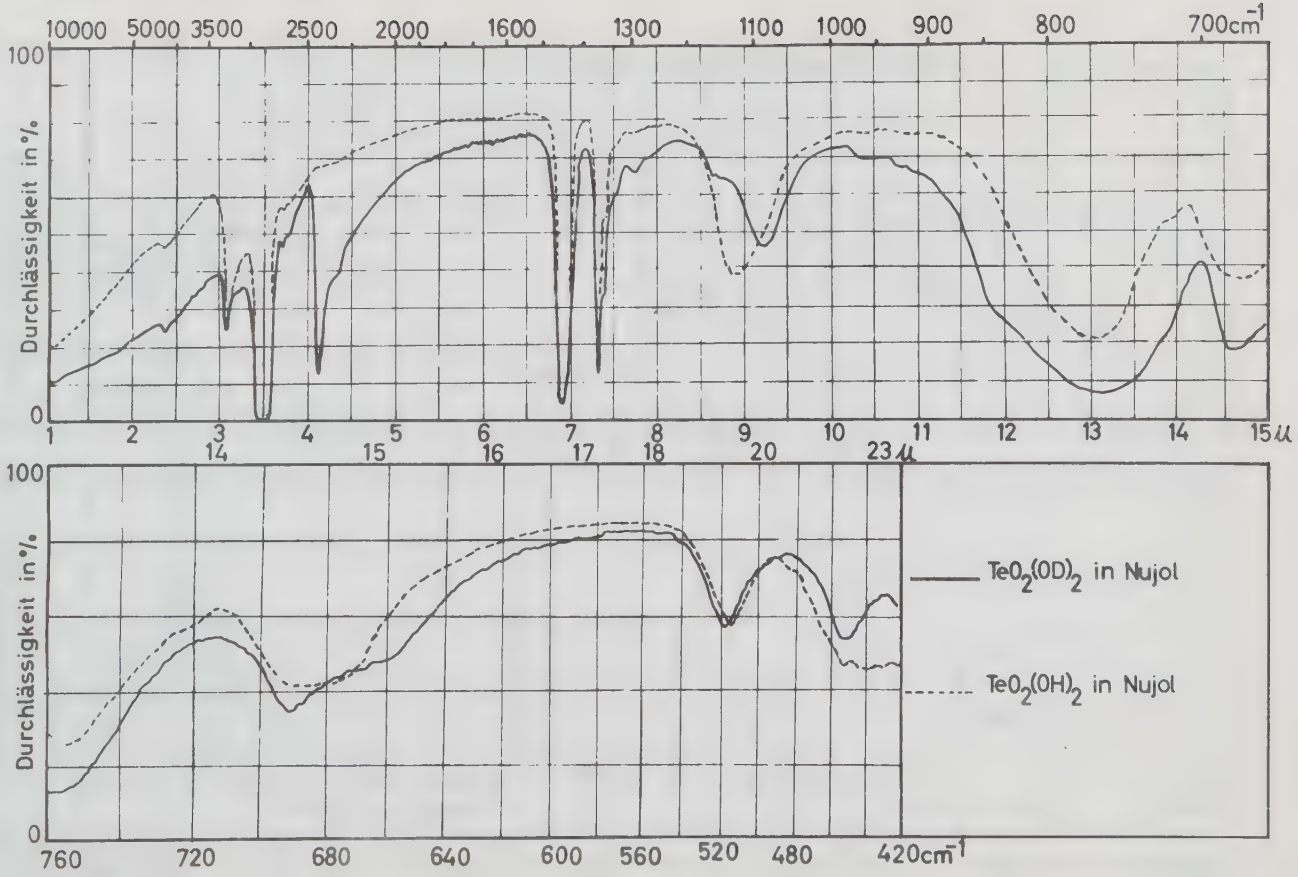
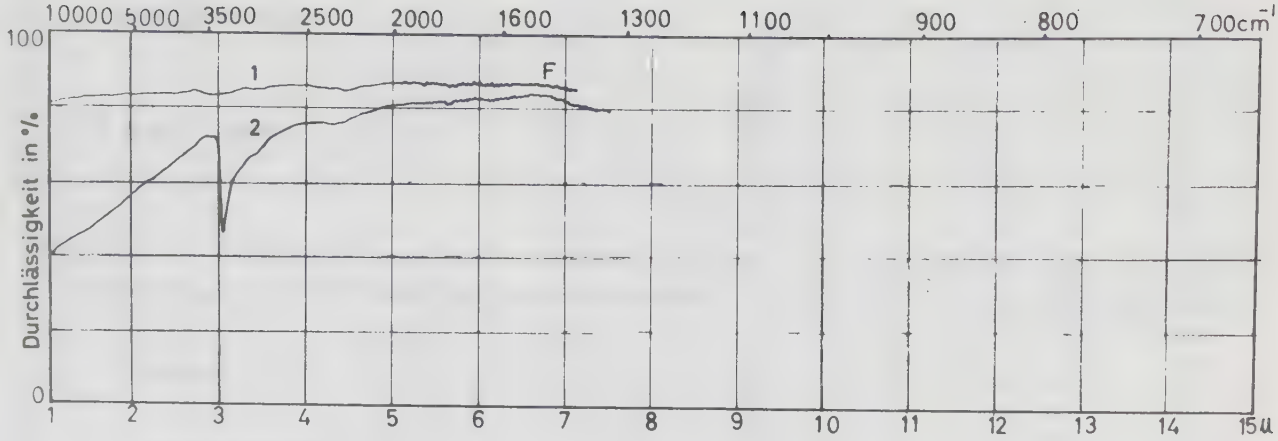

10000 5000 3500 2500 2000 1600 1300 1100 1000 900 800 700cm⁻¹
100
Durchlässigkeit in %
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15μ
14 15 16 17 18 20 23μ
760 720 680 640 600 560 520 480 420cm⁻¹
TeO2(OD)2 in Nujol
TeO2(OH)2 in Nujol

Abb.: 10



1 Fluorcarbonöl 2 $TeO_2(OH)_2$ in Fluorcarbonöl

Abb.: 11

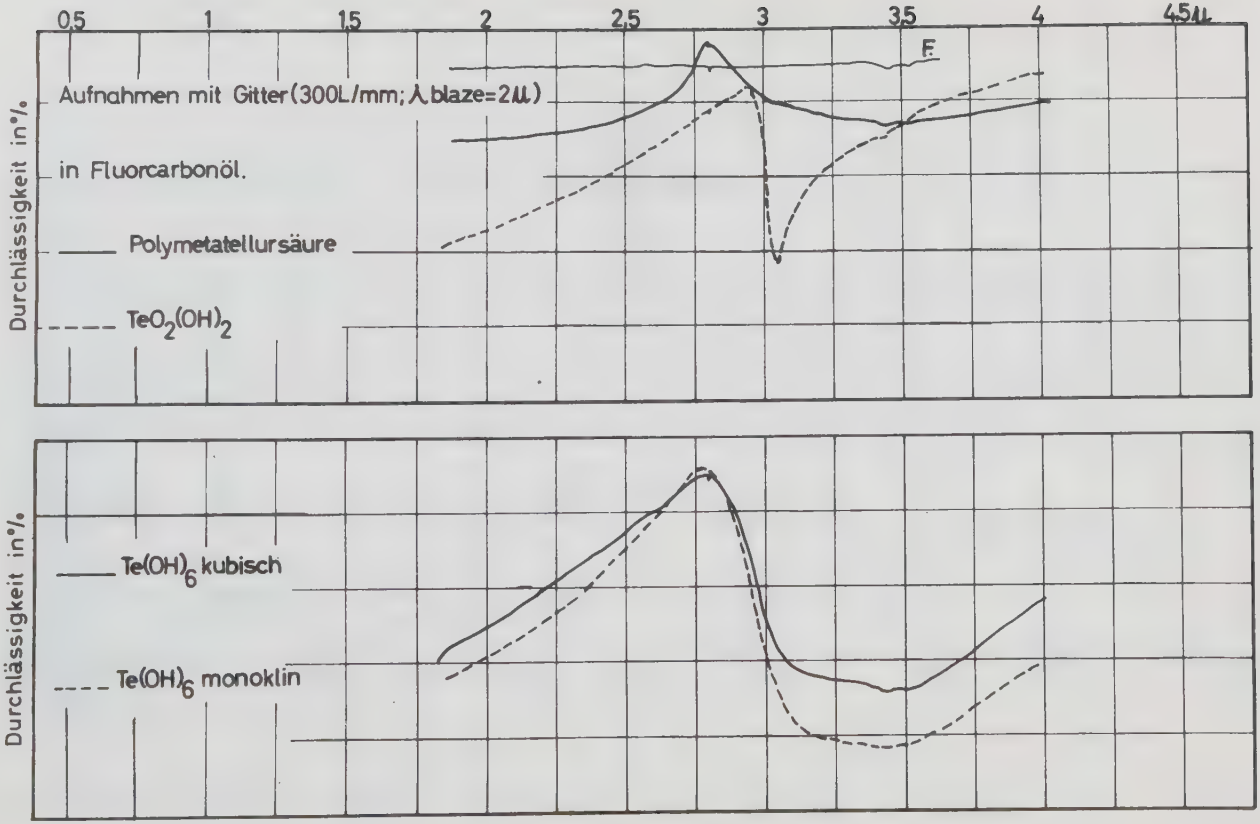

0,5
1
1,5
2
2,5
3
3,5
4
4,5µ
F
Aufnahmen mit Gitter (300L/mm; λ blaze=2µ)
in Fluorcarbonöl.
Polymetatellursäure
$TeO_2(OH)_2$
Durchlässigkeit in %
$Te(OH)_6$ kubisch
$Te(OH)_6$ monoklin
Durchlässigkeit in %

Abb.: 12

b) ^{1}H-Kernmagnetische Resonanz

^{1}H-Kernmagnetische Resonanzspektren von Orthotellursäure, Polymetatellursäure und Tellursäure

Im KMR-Spektrum des $Te(OH)_6O, 1\ H_2O$, tritt eine für Hydroxyde typische breite Kurve mit einem Peak-zu Peak-Abstand von ca. 7 Gauss auf. Die schmale innere Kurve ist auf das im $Te(OH)_6$-Kristall noch befindliche adsorptiv gebundene Wasser zurückzuführen.

Das KMR-Spektrum der Polymetatellursäure zeigt eine Überlagerung zweier Kurven; eine breite und eine schmale Kurve. Die breite Kurve mit einem Peak-zu-Peak-Abstand von ca. 5 Gauss wird hauptsächlich durch OH-Gruppen verursacht und die schmale innere Kurve rührt im wesentlichen von beweglichem Wasser her.

Da die Flächen unter den Absorptionskurven ein angenähertes Maß für die Zahl der absorbierenden Protonen sind, ist aus der Kurve zu entnehmen, daß in der Polymetatellursäure der Anteil an HOH viel geringer als der Anteil an OH-Gruppen ist.

Im KMR-Spektrum, der bei 200°C für eine Dauer von 8 Stunden getrockneten Tellursäure, ist eine einzige breite Kurve mit einem Peak-zu-Peak-Abstand von va. 6 Gauss vorhanden. Daraus ist zu ersehen, daß das Wasser in der Tellursäure in Form von OH-Gruppen gebunden vorliegt.

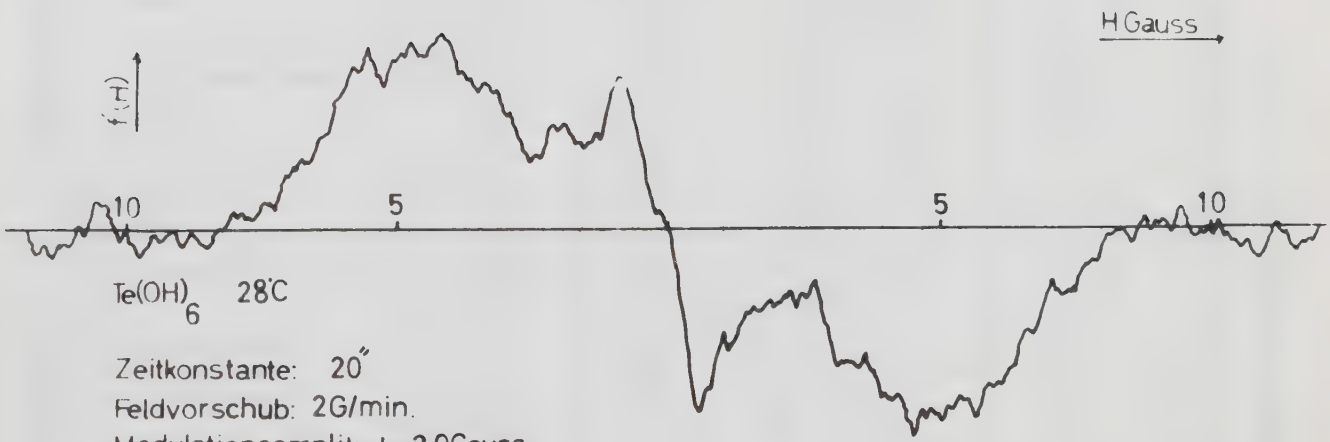
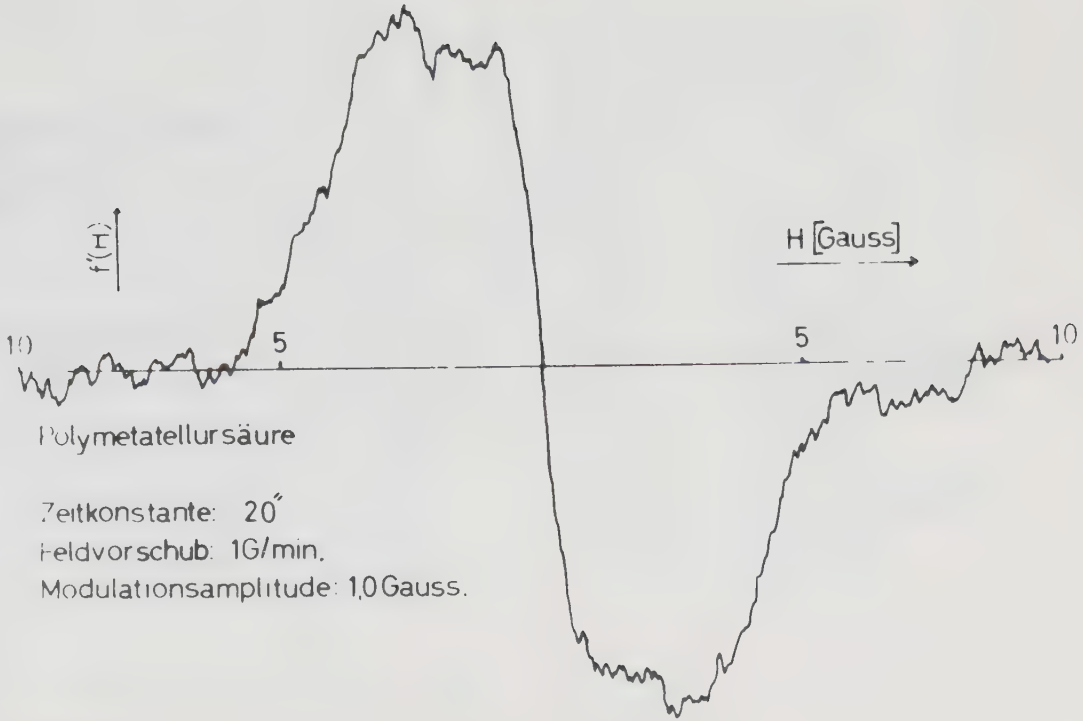

H Gauss
f(H)
10
5
5
10
Te(OH)6 28°C
Zeitkonstante: 20"
Feldvorschub: 2G/min.
Modulationsamplitude: 2.0Gauss.

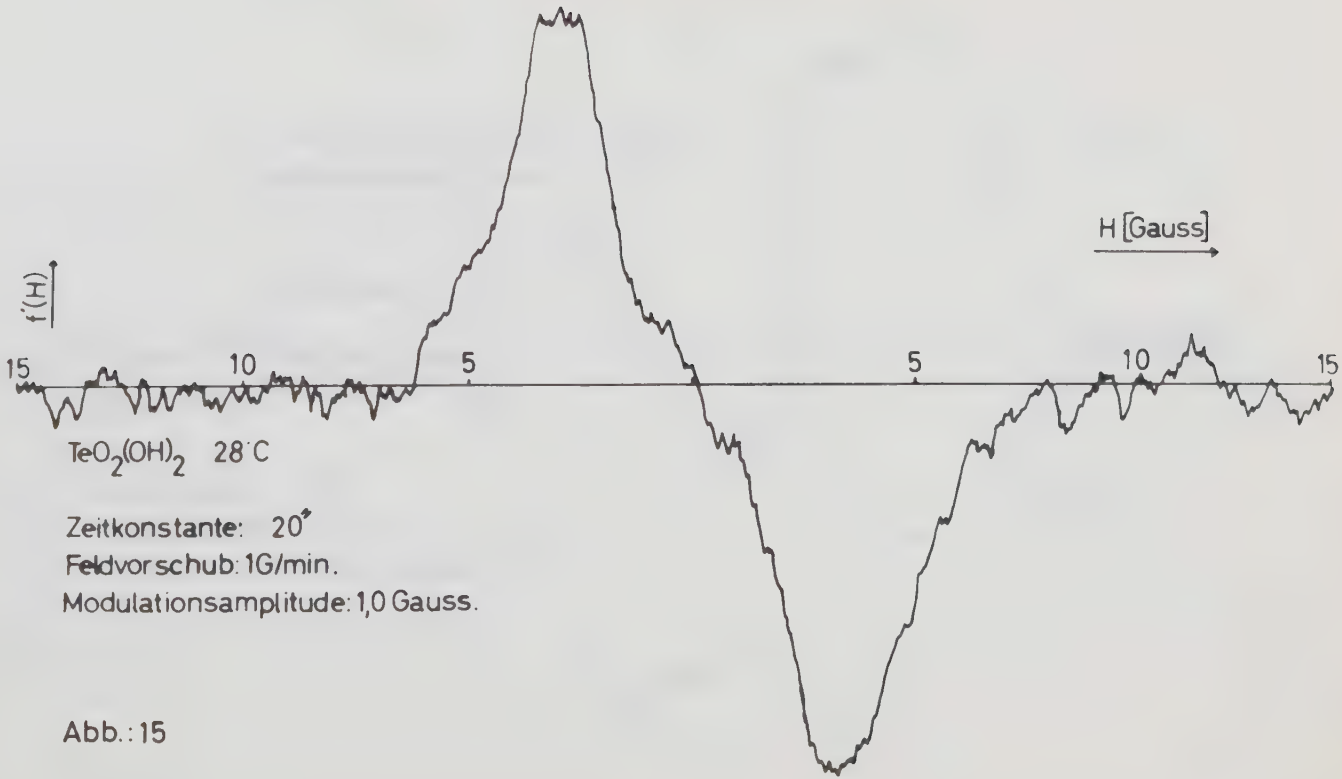
Abb.: 13



Polymetatellursäure

Zeitkonstante: 20″
Feldvorschub: 1G/min.
Modulationsamplitude: 1,0 Gauss.

Abb.: 14



$TeO_2(OH)_2$ 28°C

Zeitkonstante: 20"
Feldvorschub: 1G/min.
Modulationsamplitude: 1,0 Gauss.

Abb.: 15

c) Isobarer Abbau

Isobarer Abbau von Orthotellursäure

Der isobar durchgeführte Abbau von 80°C bis 240°C bei einem Wasserdampfpartialdruck von 10 Torr zeigte eine rasche Abgabe des Wassers unterhalb 120°C. Im Bereich von 130°C bis 150°C wird das Wasser diskontinuierlich und ab 150°C langsam abgegeben.

Die röntgenographische Verfolgung des isobaren Abbaus von $Te(OH)_6$ zeigt oberhalb 120°C ein amorphes Präparat, das im Röntgendiagramm keine Linien mehr aufweist.

Isobarer Abbau von Tellursäure

Bei dem Abbau von Tellursäure unter einem Wasserdampfpartialdruck von 10 Torr tritt eine Abgabe des im Kristall befindlichen beweglichen Wassers um 120°C auf. Im Bereich von 120°C bis 290°C wird das Wasser diskontinuierlich abgegeben. Ab 300°C beginnt die Gewichtsabnahme unter Abgabe von zuerst Wasser und dann Sauerstoff bis ca. 400°C. Im Bereich von ca. 400°C bis ca. 500°C, wo die Zusammensetzung der Substanz $TeO_{2,5}$ entspricht, wird der restliche Sauerstoff fast diskontinuierlich abgegeben. Die Pulveraufnahme der Substanz in diesem Bereich zeigte eine kristalline Verbindung mit einem charakteristischen Röntgen-Diagramm. Ob es sich um eine Verbindung mit einer einheitlichen Phase der Zusammensetzung $TeO_{2,5}$ handelt, kann nur durch weitere Untersuchungen geklärt werden. Ab 500°C geht die Verbindung unter Sauerstoffabgabe in das TeO_2 über.

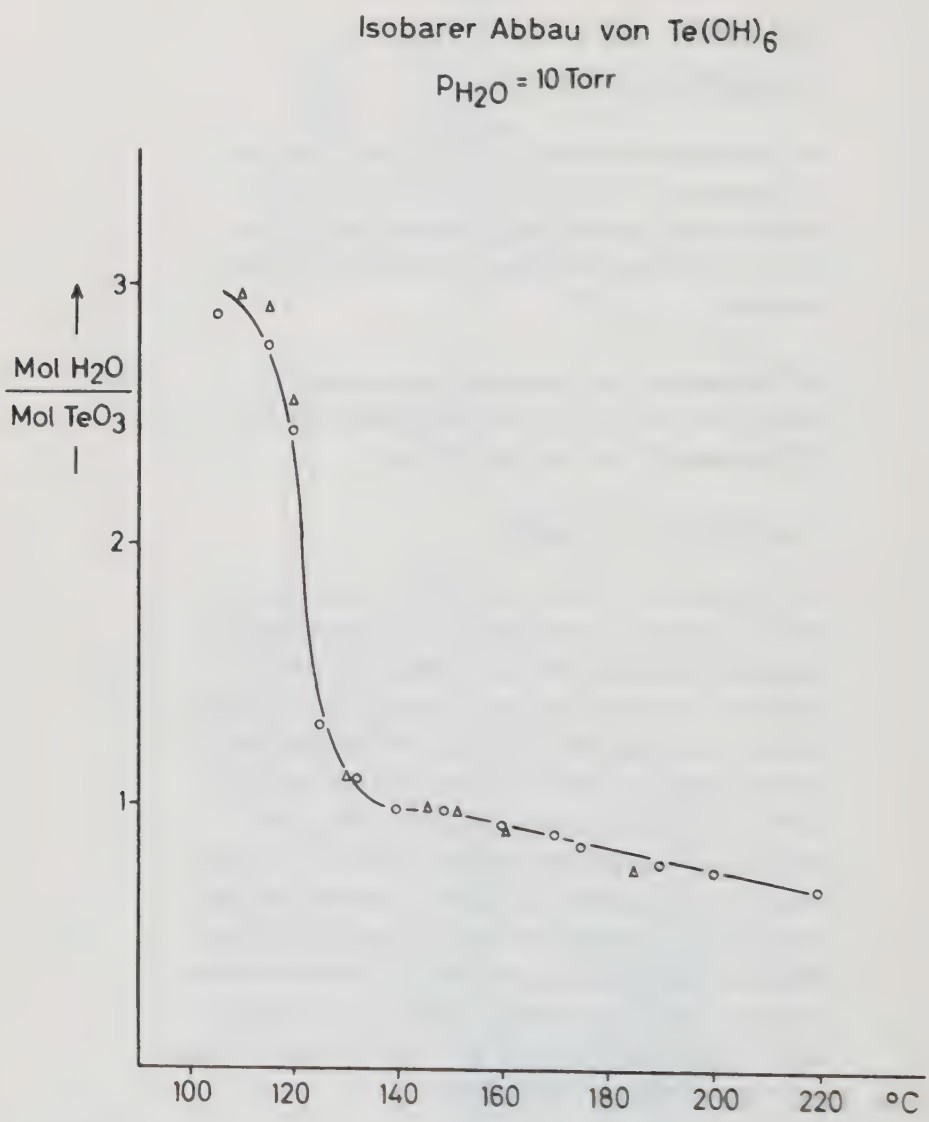

Isobarer Abbau von $Te(OH)_6$
P_{H_2O} = 10 Torr
Mol H_2O
Mol TeO_3
3
2
1
100
120
140
160
180
200
220
°C

Abb.: 16

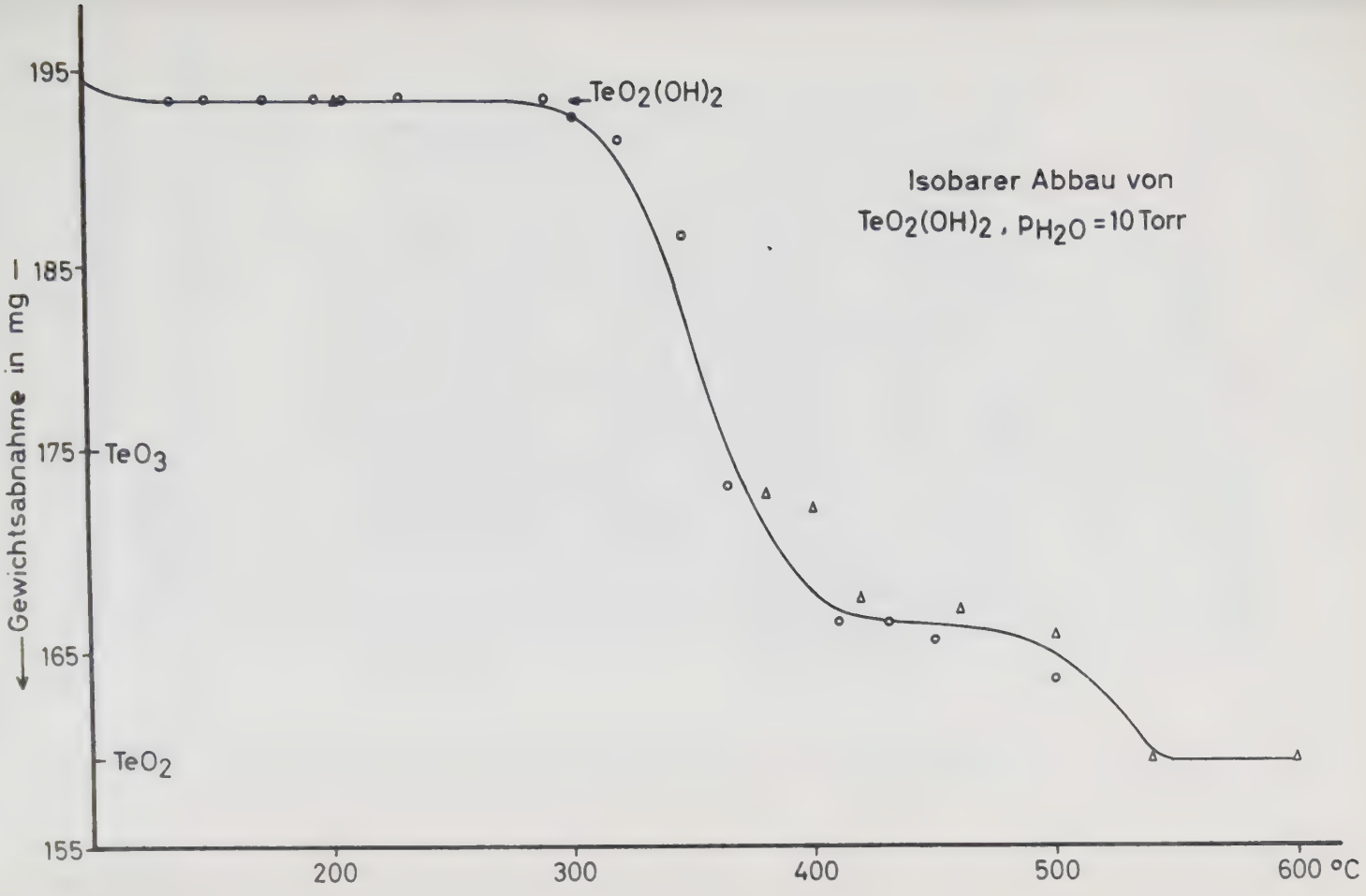

195
185
175
165
155
Gewichtsabnahme in mg
$TeO_2(OH)_2$
TeO_3
TeO_2
Isobarer Abbau von
$TeO_2(OH)_2$, p_{H_2O} = 10 Torr
200
300
400
500
600 °C

Abb.: 17

d) Differentialthermoanalyse (DTA) +)

Differentialthermoanalyse von Orthotellursäure ist in der Literatur schon bekannt [12].

Differentialthermoanalyse von Tellursäure

Die Abbildung 18 zeigt die DTA-Kurve von Tellursäure. Ein ausgeprägtes Minimum bei 470°C wird durch Wasser- und partiale Sauerstoffabgabe verursacht. Unmittelbar auf dieses Minimum bei 470°C folgt ein scharfes Maximum bei 490°C; darauf zeigt die DTA-Kurve einen geraden Verlauf bis ca. 530°C, was bei isobarem Abbau dem Temperaturbereich von ca. 410-500°C entspricht. Der exotherme Peak bei 490°C wird wahrscheinlich hervorgerufen durch eine Umkristallisation in Anschluß an die Wasser- und partiale Sauerstoffabgabe. Daß eine Umkristallisation beim DTA-Abbau abläuft, wird gestützt durch die Tatsache, daß die Röntgendiagramme von TeO_2 und Tellursäure einerseits und die Substanz, die durch längeres Erhitzen der Tellursäure bei 450°C erhalten wird andererseits wesentlich verschiedene Interferenz aufweisen. Auf den bereits erwähnten geraden Verlauf der DTA-kurve von 500°-530° C folgt ein zweiter starker endothermer Peak bei 595°C, der durch die Abgabe des restlichen Sauerstoffes hervorgerufen wird. Eine Andeutung einer exothermen Reaktion ist bei 535°C zu sehen, der die endotherme Abgabe des restlichen Sauerstoffes vorangeht. Ab einer Temperatur von 635° ist der Kurvenverlauf linear ohne sichtbare Reaktion.

+) Herrrn Priv. Dozent Dr. G. Gattow danke ich für die Durchführung der DTA-Aufnahme

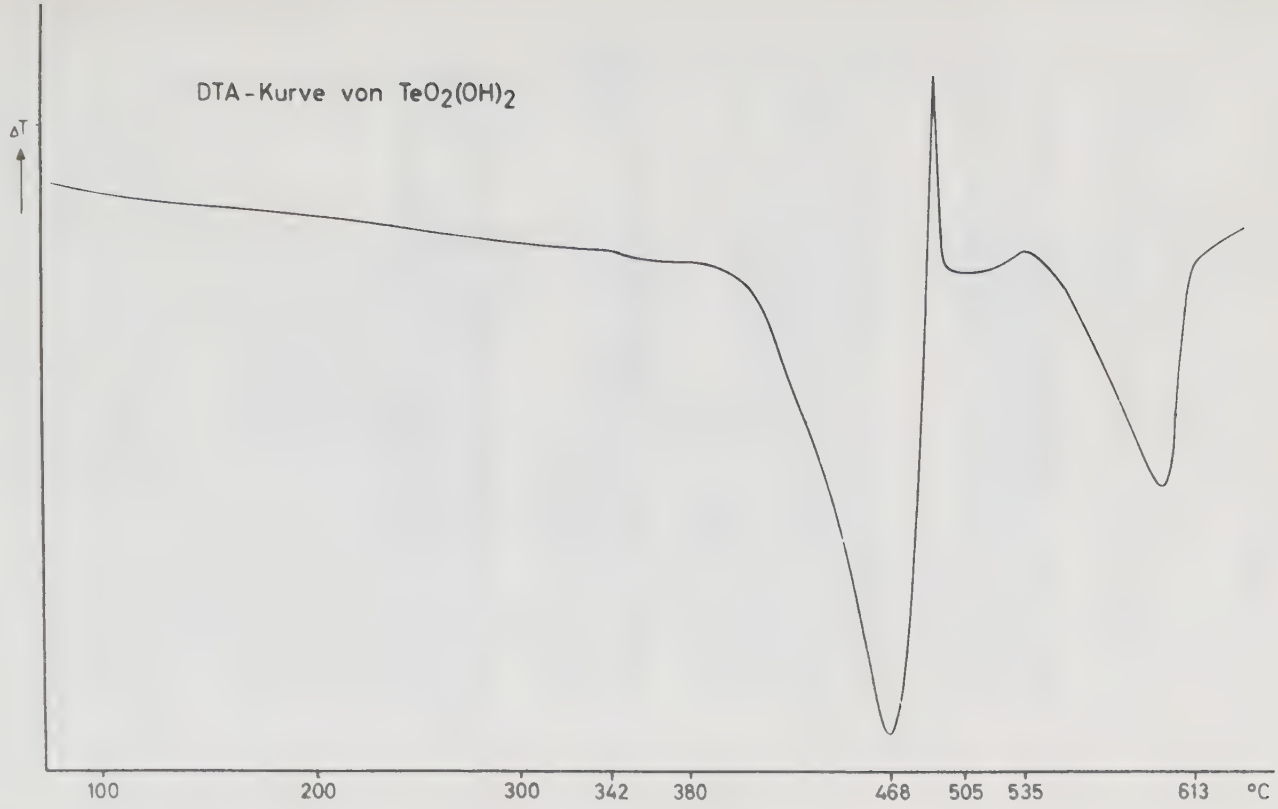


Abb.: 18

5. ZUSAMMENFASSUNG

Die Art der Bindung des Wassers in dem System TeO_3-H_2O wurde bei der Orthotellursäure und Polymetatellursäure erneut untersucht.

Hierfür wurden neben den klassischen Methoden, wie Analyse, isobarer Abbau und Differentialthermoanalyse, moderne Untersuchungsmethoden: IR-Spektroskopie und ^1H-Kernmagnetische Resonanz, herangezogen.

Außer den oben erwähnten, bereits bekannten Verbindungen konnte ein kristalline Hydroxid der stöchiometrischen Zusammensetzung $TeO_3 . H_2O$ isoliert und als $TeO_2 (OH)_2$ identifiziert werden. In Analogie zur Schwefel- und Selensäure soll diese Verbindung als Tellursäure bezeichnet werden.

Die Untersuchungen an der Orthotellursäure stehen im Einklang mit der in der Literatur geäußerten Ansicht, daß es sich um ein Hydroxid der Formel $Te(OH)_6$ handelt.

Die Untersuchungsergebnisse der Polymetatellursäure, dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen von Orthotellursäure bei 145°C P_{H_2O}= 10 Torr, zeigen, daß das Wasser in der Polymetatellursäure hauptsächlich in Form von OH-Gruppen vorliegt.

Wasserbestimmung von Orthotellursäure

$Te(OH)_6$ MG = 229,6 TeO_2MG = 159,6

Tabelle 1:

	Einwaage	TeO_2 gefunden	TeO_2 berechnet	H_2O gefunden	$\frac{H_2O}{\text{Millimol gef. } TeO_2}$	Millimol H_2O
I.	319,8 mg	221,5 mg	222,3 mg	76,9 mg	55,4 mg	3,08
II.	296,3 mg	205,0 mg	205,9 mg	72,5 mg	56,4 mg	3,13
III.	397,4 mg	276,4 mg	276,2 mg	96,4 mg	53,9 mg	3,00
IV.	380,5 mg	264,2 mg	264,5 mg	93,5 mg	56,4 mg	3,13
V.	317,1 mg	219,9 mg	220,4 mg	77,1 mg	56,0 mg	3,11

Wasserbestimmung von Polymetatellursäure

I.	1142,4 mg	941,4 mg	105,0 mg	17,99 = 18 mg	1
II.	642,7 mg	529,3 mg	59,7 mg	18 mg	1

Wasserbestimmung von Tellursäure getrocknet bei 100°C

$TeO_2(OH)_2$ MG = 193,6 TeO_2 MG = 159,6

Tabelle 2 :

	Einwaage	TeO_2 gefunden	TeO_2 berechnet	H_2O gefunden	Menge H_2O / Millimol gef. TeO_2	Millimol H_2O
I.	305 mg	250,9 mg	251,4 mg	29,2 mg	18,58 mg	1,03
II.	277,3 mg	226,3 mg	228,6 mg	27,1 mg	19,15 mg	1,06
III.	379,2 mg	310,9 mg	312,6 mg	38,7 mg	19,97 mg	1,11
IV.	340,5 mg	279,9 mg	280,2 mg	33,5 mg	19,1 mg	1,05
V.	260,9 mg	214,3 mg	215,1 mg	23,8 mg	17,7 mg	0,98

Wasser, Sauerstoff und Tellurdioxyd-Bestimmung von der Tellursäure

$TeO_2(OH)_2$ MG = 193,6 Für 1 Mol TeO_2 sind 1 Mol H_2O und $\frac{1}{2}$ Mol O_2 zu erwarten

Tabelle 3:

Einwaage	TeO_2 gef.	H_2O gef.	O_2 gef. bei NTP	$\frac{\text{Menge } H_2O}{\text{Millimol } TeO_2}$	$\frac{\text{Menge } O_2}{\text{Millimol } TeO_2}$	Millimol H_2O	1 Millimol O_2 $\frac{}{2}$
402,2 mg	330,4mg	40,0 mg	22,35 ml.	19,10 mg	10,8 ml	1,06	0,96
310,2 mg	254,9mg	30,4 mg	17,47 ml	19,04 mg	10,9 ml	1,06	0,97
356,8 mg	303,3mg	36,4 mg	20,5 ml	19,16 ,g	10,8 ml	1,06	0,96

Gewicht des Gefäßes K = 3,0087 Gramm

Tabelle 4 :

Röntgenographische Daten

$TeO_2(OH)_2$

Nr.	I	Θ
1	18	11,3
2	20	18,2
3	10	22,7
4	10	23,9
5	6	26,6
6	6	27,2
7	10	34,3
8	10	34,8
9	2	34,9
10	10	36,4
11	10	38,1
12	9	41,2
13	2	42,0
14	6	42,5
15	2	43,0
16	10	44,7
17	6	46,0
18	2	49,5
19	2	50,5
20	2	51,5
21	8	52,8
22	10	56,7
23	2	57,3
24	8	58,6
25	8	60,7

weitere diffuse, schwache Linien

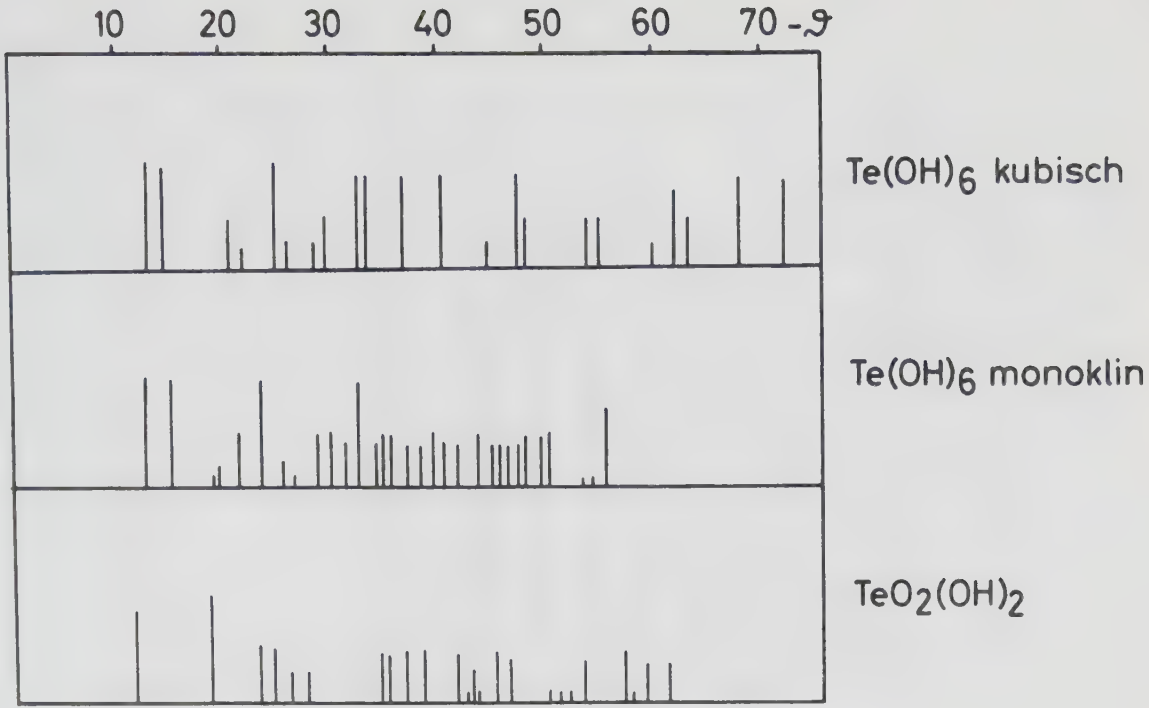
$Te(OH)_6$ monoklin.

Nr.	I	Θ
1	20	13,2
2	20	14,4
3	2	18,5
4	4	19,2
5	10	20,9
6	20	23,1
7	5	25,1
8	2	26,2
9	10	28,5
10	10	29,5
11	8	30,8
12	20	32,1
13	8	33,7
14	10	34,5
15	10	35,2
16	8	36,7
17	8	37,8
18	10	38,9
19	8	40,1
20	8	41,4
21	10	43,2
22	8	44,5
23	8	45,2
24	8	46,1
25	10	46,9
26	10	47,8
27	10	49
28	10	49,8
29	2	52,8
30	2	53,6
31	15	55,3

weitere diffuse, schwache Linien

$Te(OH)_6$ kubisch

Nr.	I	Θ
1	20	12,4
2	20	14,2
3	10	20,3
4	5	21,3
5	20	24,5
6	5	25,1
7	5	28,3
8	10	29,3
9	18	32,3
10	18	33,3
11	18	36,9
12	18	39,8
13	5	44,1
14	18	47,3
15	10	47,6
16	10	53,5
17	10	54,7
18	5	58,8
19	15	61,6
20	10	62,8
21	18	67,5
22	18	71,5



Debye - Scherrer - Diagramme Fe/Mn - Strahlung

Abb.: 19

LITERATURVERZEICHNIS

1. K.B. HEBERLEIN, Dissertation Basel, S. 114 (1898)

2. M. PARTY, Bl.Soc.chim. (5) 3, 849-850 (1936)
E. MONTIGNIE, Z.anorg.Chem. 253 , 90 (1945)

3. J. GUPTA, Natur (London) 140, 685 (1937); Indian J Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sei. 12, 233 (1938); C.S. VENKATESWARAN, Proc. Indian Acad. Sei. Sect A7 148 (1939)

4. H. SIEBERT, Z. anorg. allg.Chem. 301 , 165 (1953)

5. K.B.HEBERLEIN, Dissertation Basel, S. 112 (1898)

6. W.MARKWALD, Ber. 40, 4735 (1907)

7. H.SIEBERT, Z.anorg.allg.Chem. 301, 163 (1953)

8. F.KIENBAUM, Dissert. Berlin-Spandau S. 54 (1960)

9. J.P. ALIMARIN, Chem.Zentralblatt ,II, 2363 (1941)

10. P.NAUMANN, Dissert. Göttingen, S. 19 (1963)

11. FRANK C.MATHERS, CHARLES M.RICE, HOWARD BRODERICK und ROBERT FORNEY; Inorganic Syntheses Vol III 145 (1950)

12. F. KIENBAUM, Dissert. Berlin-Spandau S. 16 (1960)

LEBENSLAUF

Am 7. März 1929 wurde ich als Sohn des Kaufmanns U Than Pe und seiner Frau Daw Saw Yin in Yenangyaung in Burma geboren. Von 1934 bis 1939 besuchte ich die Vernacular School in Yenangyaung und anschließend bis 1941 die Goverment High School in Yenangyaung.

Während des Krieges von 1941 - 1942 besuchte ich die japanische Sprachschule und von 1942 - 1944 die von der Japanischen Armee eingerichtete technische Schule.

Nach dem Kriege arbeitete ich 8 Jahre als Filmvorführer und besuchte während der letzten vier Jahre gleichzeitig die Oberschule.

Im Jahre 1952 legte ich die Matriculation Examination der Rangoon Universität ab und studierte anschließend an der Universität Rangoon: Burmesisch, Englisch, Chemie, Physik und Mathematik. Dort schloß ich mein Studium im Jahre 1957 mit dem Grad B.Sc ab. Danach arbeitete ich in der chemischen Abteilung der Universität als "Demonstrator" bis zum Verlassen meines Landes im August 1958. Ich hatte vom Deutschen Akademischen Austauschdienst ein Stipendium erhalten. Zur Erlernung der deutschen Sprache besuchte ich für zwei Monate das Goethe-Institut in Bad Reichenhall. Im November 1958 begann ich im anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen meine Diplomarbeit und arbeitete unter Anleitung von Herrn Professor Dr.O.Glemser. Im Juli 1961 legte ich die Diplom-Hauptprüfung ab für Chemiker.

Meine akademischen Lehrer waren in Burma die Professoren: U Kar, U Aung Khin, U Maung Kha und in Deutschland Correns, Glemser, Jost und Zemann.